

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-095931

(43)Date of publication of application : 02.06.1984

(51)Int.Cl. B01J 20/28
B01J 20/02
D21H 1/10
D21H 3/68
D21H 5/22
// A61L 9/01

(21)Application number : 57-204559 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 24.11.1982 (72)Inventor : NAKAJIMA YASUTOSHI
TSUNAKO MITSUTOMO
MARUYAMA KENSAKU
INO SHINJI
TAKENAGA MOTOI

(54) PAPER OR SHEET MATERIAL HAVING EXCELLENT ADSORPTIVITY FOR MALODOROUS COMPONENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce paper or the like which is easy to handle and has excellent adsorptivity for a malodorous component such as NH₃ by incorporating the particulate aluminum orthophosphate obtd. by bringing an aq. phosphoric acid soln. and hydroxide of aluminum, etc. into reaction, in paper, etc. in a dispersed state.

CONSTITUTION: An aq. phosphoric acid soln. and hydroxide of aluminum such as gibbsite or the like and/or oxide of aluminum such as α -type alumina or the like are brought into reaction with each other in the presence of an org. solvent such as benzene which can form two phases with water and has about 760° C b.p. and the water formed by the reaction is removed by azeotropic distillation, whereby the fine particulate crystalline aluminum orthophosphate is obtd. Such aluminum orthophosphate is added to pulp slurry and is incorporated in paper at 0.2Wt% in a dispersed state in the stage of forming the paper, whereby the paper or sheet material which adsorbs well a basic malodorous gaseous component such as NH₃ or the like, is easy to handle and has clean feeling is obtd.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—95931

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和59年(1984)6月2日
B 01 J 20/28		7158—4G	
20/02		7158—4G	発明の数 2
D 21 H 1/10		7921—4L	審査請求 未請求
2/66		7921—4L	
5/22		7921—4L	
A 61 L 9/01		6917—4C	

(全 5 頁)

⑭ 悪臭成分吸着性に優れた紙またはシート状物質およびその製造方法

⑮ 発明者 丸山謙作
下関市彦島追町4—8—31

⑯ 発明者 飯野信二
下関市彦島追町3—3—8

⑰ 特 願 昭57—204559
⑱ 出 願 昭57(1982)11月24日
⑲ 発明者 中島廣南
東京都杉並区方南1の46の15
⑳ 発明者 津波古充朝
伊丹市寺本字丸町5—1—236

㉑ 発明者 武永基
下関市彦島追町3—3—8
㉒ 出 願 人 三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

要 綱

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

悪臭成分吸着性に優れた紙またはシート状物質およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 水と二相を形成する有機溶媒の存在下でリン酸水溶液とアルミニウムの水酸化物及び／またはアルミニウムの酸化物を反応させて得た微細粒状結晶性オルソリン酸アルミニウムを0.2〜7.0重(重量基準)分散状に含有せしめてなる悪臭成分吸着性に優れた紙またはシート状物質。
2. 水と二相を形成する有機溶媒の存在下でリン酸水溶液とアルミニウムの水酸化物及び／またはアルミニウムの酸化物を反応させて得た微細粒状結晶性オルソリン酸アルミニウムを、抄紙に際して、パルプスラリーに対し、添加することを特徴とする悪臭成分吸着性に優れた紙またはシート状物質の製造方法。

本発明は、⑭等の悪臭成分をきわめてよく吸着する紙又はシート状物質に関する。

近年我々の生活水準が向上するとともに環境衛生上問題となる臭気についてもより十分な対策が要求されるようになった。

臭気対策の一つの方法として、人間の臭気に対する特性を利用し、対象悪臭成分より強力な芳香成分を有する薬剤を用い、感覚的に悪臭成分を和らげる手段が取られている。特に家庭用の臭気対策として近年この原理に基づく種々の製品が上市されている。

他の方法は悪臭成分そのものを除去する方法であつて、一般的には大掛りな設備が必要とされ、工場等の臭気対策に利用されている。この中には薬品と悪臭成分との反応による無臭化又は薬品による反応吸収、あるいは触媒を用いた悪臭成分の分解無臭化などがあるが、特に活性炭、シリカゲル等による吸着除去法が多く採用されている。活性炭はすぐれた吸着剤で悪臭成分の

種類により殺菌性能を十分に満すべく種々の細孔分布又は形状の製品が開発、実用化されており、また、安全性も高く、取り扱いが簡単であり、家庭用の小型密閉容器たとえば冷蔵庫、自動車等の悪臭ガスを除去にも多用されている。

しかしながら、活性炭はR.H.などのような吸着性ガスの吸着能力が小さいという大きな欠点がある。

また、活性炭は、その形状が粒状または粉状であることから、特定の用途に対しては扱いにくいという問題があり、このため紙と紙との間に活性炭をサンドイッチ状にして取り扱いやすい形状の製品とすることも試みられている。しかしながら、活性炭はその本質的性質に基き静電性を帯びているため、家庭用または衛生用途の用途に対しては、足場上どうしても微細部を欠くという大きな欠点があった。

本発明の第1の目的は、悪臭成分殺菌性従来の活性炭が効果的に殺菌できるかつたR.H.等の活性炭ガスを効果的に吸着除去できる殺菌剤を提供

することである。

本発明の第2の目的はシート状であるため、取り扱いが非常に簡単な悪臭成分殺菌剤のシート状物質を提供することである。

本発明の第3の目的は緑白色を帯びているため清潔感を有し、家庭用または衛生用途用途に適した悪臭成分殺菌剤を提供することである。

本発明の他の目的は以下の記述に従って明らかとされるであろう。

本発明者らは以上の観点から、鋭意検討した結果、特定のオルソリン酸アルミニウムがR.H.をはじめとする悪臭成分の吸着をきわめてすぐれた特性を有することを発見し本発明を完成した。

すなわち本発明の上記目的は、

1. 水と二相を形成しうる有機溶媒の存在下にリン酸水溶液とアルミニウムの水酸化物及び／またはアルミニウムの酸化物を反応させて得た微細粒状結晶性オルソリン酸アルミニウムを0.5〜7重量（重量部）分散状含有

せしめてなる悪臭成分殺菌性に優れた紙またはシート状物質。および、

2. 水と二相を形成しうる有機溶媒の存在下にリン酸水溶液とアルミニウムの水酸化物及び／またはアルミニウムの酸化物を反応させて得た微細粒状結晶性オルソリン酸アルミニウムを、砂類に混して、パルプスラリーに對し、紙製造することを特徴とする悪臭成分殺菌性に優れた紙またはシート状物質の製造方法。

によつて達成される。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に使用する微細粒状結晶性オルソリン酸アルミニウムは、特開昭59-128412号に開示されている方法により製造されるものである。すなわち、水と二相を形成しうる有機溶媒の存在下、特に大気圧下において60℃以上の沸点を有する有機溶媒の一種以上の存在下で、リン酸水溶液とアルミニウムの水酸化物及び／またはアルミニウムの酸化物（以下単にアルミニウム原料という）を反応させて得られるもの

である。

溶媒が60℃未満ではリン酸とアルミニウム原料との反応が充分でなく、得られたリン酸アルミニウム中に未反応のアルミニウム原料の残存を来す点で好ましくない。

かかる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタン、ノドデカン、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等があげられ、これをアルミニウム原料の40、50、60重量部に対して2倍重量以上使用する。

また、アルミニウム原料としては、ダブライト、バイアライト、ペーサイト、ノルドストランドイト、ダイアスポア等の各種水酸化アルミニウム、 γ -、 δ -、 θ -、 ρ -等の各種アルミナが用いられる。

一方、リン酸水溶液の濃度としては P_2O_5 として40重量%以下が好適であり、リン酸とアルミニウム原料とのモル比を $P_2O_5/Al_2O_3=0.8 \sim 1.8$ 好ましくは1.0〜1.3の範囲として反応

させる。

上記より生成した水は蒸留装置により除去するのが好ましい。

本発明に使用する微細分散製品性オルソリン酸アルミニウムはかくして得られたもので特に結核1-エタノール製法の微細分散状のものが好適である。

オルソリン酸アルミニウムの製造方法にはこの他通常知られているように水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウムとオルソリン酸を混合し、蒸気中で乾燥する方法があるが、1-エタノールの平均分散分布まで微細分散しても、蒸気中で乾燥能力において上記の方法で製造したオルソリン酸アルミニウムにはるかに劣るものでしかない。

本発明の紙またはシート状物質は上記のごときオルソリン酸アルミニウム微粉末を紙やシート等の基材に分散状に含有せしめたものである。

ここに分散状とは、オルソリン酸アルミニウム微粉末が紙や表面の一面所に偏在せず、紙面

全体に均等に存在していることをいう。

オルソリン酸アルミニウム微粉末を基材に分散状に含有せしめる紙等に含有せしめたる手段は任意の方法が採用できる。

たとえば紙と紙との間に微粉末をサンドイッチ状にはさむだけでもよい。また、紙の表面サイズ処理時、デンプン、ポリビニルアルコール、その他の水溶性高分子であるポリスチレン等の高分子からなる表面サイズ剤に微粉末を添加し、サイズプレスで処理してもよい。

また、原紙樹脂、ノリ樹脂、ポリビニルアミド樹脂等の合成高分子糊剤と共に、改質加工時に紙に微粉末を添加せしめてもよい。さらに、カゼインやメタクリル酸エチル、ブタジエン系高分子などの接着剤により、オルソリン酸アルミニウム微粉末をグレーなどの白色顔料に代えてまたはグレーなどと共に、紙表面に塗布処理することにより、紙の強度分散性に優れたシート紙やコート紙とすることもできる。

さらに繊維に添加することにより坪などの紙

特開昭59-25931(3)

全体に均等に存在していることをいう。

オルソリン酸アルミニウム微粉末を基材に分散状に含有せしめる紙等に含有せしめたる手段は任意の方法が採用できる。

たとえば紙と紙との間に微粉末をサンドイッチ状にはさむだけでもよい。また、紙の表面サイズ処理時、デンプン、ポリビニルアルコール、その他の水溶性高分子であるポリスチレン等の高分子からなる表面サイズ剤に微粉末を添加し、サイズプレスで処理してもよい。

また、原紙樹脂、ノリ樹脂、ポリビニルアミド樹脂等の合成高分子糊剤と共に、改質加工時に紙に微粉末を添加せしめてもよい。さらに、カゼインやメタクリル酸エチル、ブタジエン系高分子などの接着剤により、オルソリン酸アルミニウム微粉末をグレーなどの白色顔料に代えてまたはグレーなどと共に、紙表面に塗布処理することにより、紙の強度分散性に優れたシート紙やコート紙とすることもできる。

さらに繊維に添加することにより坪などの紙

しかして、本発明において、オルソリン酸アルミニウム微粉末を紙に分散状に含有せしめる好ましい方法は、上記のごとき抄紙に際し、微粉末を、上記添加剤の代りに、または添加剤と共に、該パルプスラリーに添加することである。この添加はたとえば上記した混合チェストで行われるが、もちろんこれに限定されるものではなく、最終製品たる紙中にオルソリン酸アルミニウムが混入されるように添加されるのであれば、フォーゴットン、ヘッドボックス等に於いて行われてももちろんさしつかえない。

次に本発明における含有せしめるべきオルソリン酸アルミニウム微粉末の性状について説明する。

本発明に使用するオルソリン酸アルミニウム微粉末は純白色であり、非常に好都合なことに、それ自身紙製造に使用するカルシウム、二酸化チタンのほかに、色料、染料と呼ばれる薬剤の役目を果たし、紙の光学性、物理的性質をも

このようにして調整されたパルプスラリーが抄紙機に送られ網で乾燥されて紙となるのである。

同時に同時に改修することができるのである。
オルソリン酸アルミニウム微粉末の添加量はこ
のてん料、色料としての効果を奏させるため
であれば、最少量で十分であるが、本発明の本
目的たる臭気成分の吸着効果を認めうる限界
としては、バルブ（繊維成分）に対し0.2%
（重量基準）以下同じ）以上である。

一方、あまり多量含有せしめた場合は濾材たる
紙の強度を低下させ、かつ、粒子が表面にで
て抜いていくるので、事実上の限界としては
5%が上限である。紙の強度を維持し、充分
臭気成分の吸着の期待出来るのは、バルブ（纖
維成分）に対して好ましくは3〜4%含有せ
しめた時である。

なお、目的に応じて活性炭を併用してもよ
いことはもちろんである。

そして、上記規定の範囲でオルソリン酸アル
ミニウム微粒子を紙等に含有せしめるためには、
その製造方法に応じて、たとえば、抄紙の際に
バルブスラリーに該粒子を添加する方法を採

用した場合には、その含止りを考慮してバルブ
スラリーに対する該粒子の添加量を決定すれば
よい。

実施例59-95931(4)

本発明のオルソリン酸アルミニウム微粉末を
分散状に含有せしめた紙またはシート状物質は、
通常の臭気成分はもちろん、活性炭が効果的に
吸着できなかったH₂S等の揮発性の臭気成分をも
効果的に吸着除去できる上に、その形状がシ
ート状であるため、取り扱いが容易であり、し
かも用途を幅広くしているので用途を有し、衛生
製品、トイレタリー製品、動物床用マット等広
範囲の用途で好適に使用できるものである。

しかも、意外なことで、本発明のシート状物
質は保水性が高く、帯電防止効果があることであ
る。これは、オルソリン酸アルミニウム自体
の保水性にもとづくものと思われる。

なお本発明のオルソリン酸アルミニウム含有
紙又はシート状物質の物理特性を改良するため、
合成樹脂フィルム、セロファン、金属箔又は他
の素材で抄紙した紙等とラミネートする事が出

来ることももちろんである。

以下実施例により本発明をさらに明確に説明
する。

実施例-1

(1) 微細粒状結晶性オルソリン酸アルミニウムの製造

水酸化アルミニウム（ギブサイト型）78%、
リン酸水溶液（P₂O₅濃度5.4%）13.8%、
キシレン200gをフラスコに仕込み、攪拌
しながら昇温させ、溶液温度（97℃）以下
で約1時間加熱した後、反応系内の水分をキ
シレンと共沸除去し、溜出したキシレンと水
と相當する容積のキシレンを系内に加えなが
ら脱水を行なった。脱水が進行するに従い内
温が上昇し、内温が138℃を越した時点で
加熱を中止して脱水を止め、冷却後生成物
（沈殿）を濾過より分離し、これを乾燥して
X線的にベルナサイト型を示すオルソリン酸
アルミニウムの白色微細粒状の粉末を得た。

(2) オルソリン酸アルミニウム含有紙の製造

クラフトバルブを水で分散せしめ、0.5%
濃度のスラリーに調整した。ついで上記の方
法で製造したオルソリン酸アルミニウムを該
バルブに対して5%添加し実験用の抄紙機
で手抜き法にて製紙した。得られた製品紙中
のオルソリン酸アルミニウム微粒子の含有量
は5%であった。

(3) 吸着テスト

テフロン製の筒の中に500 ppmのNH₃を
含むN₂ガスを1Lを入れ、これに上記で得たオ
ルソリン酸アルミニウム入り紙片の5gを加
え、そのガス中のNH₃の濃度変化を観察した。
比較のためにオルソリン酸アルミニウムを除い
て製紙したサンプルによるガス中のNH₃濃度
の変化も併せて観察した。結果を図1に示
す。実施例-1の方法で製造した無定形オル
ソリン酸アルミニウム含有紙のNH₃の吸着能
が非常に高い事がわかる。

比較例-1

α-アルミナと8.5%リン酸をモル比1:1で、

特開昭59-95931(5)

／ P_2O_5 ）１で混合し電気炉中で $500^{\circ}C$ で 2 時間加熱し、冷却後サンプルミルで粉砕し微粉末のペルリナイト型オルソリン酸アルミニウムを得た。抄紙並びに NH_3 吸着テストは実施例－１と同様に行い第１図に示す結果を得た。

比較例－２

α－アルミナと γ - γ -多リン酸をモル比（＝ Al_2O_3 ／ P_2O_5 ）１で混合し、電気炉中で $1100^{\circ}C$ で 4 時間加熱し、冷却後サンプルミルで粉砕し微粉末のクリストバライト型オルソリン酸アルミニウムを得た。抄紙並びに NH_3 の吸着テストは実施例－１と同様に行い第１図に示す結果を得た。

Ａ． 図面の簡単な説明

第１図は実施例の結果を示すグラフである。

図において Y は NH_3 ガス吸着率〔％〕 T は経過時間〔min〕を示す。グラフの曲線１はブランクを、曲線２は微細結晶性オルソリン酸アルミニウム含有の場合を（実施例－１）、曲線３はペルリナイト型オルソリン酸アルミニウム含有の場合を（比較例－１）、曲線４はクリスト

バライト型オルソリン酸アルミニウム含有の場合を（比較例－２）それぞれ示す。

特許出願人

三井東圧化学株式会社

第 1 図

